

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-250900

(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl. H01M 4/04
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/66
H01M 10/40

(21)Application number : 10-045225

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 26.02.1998

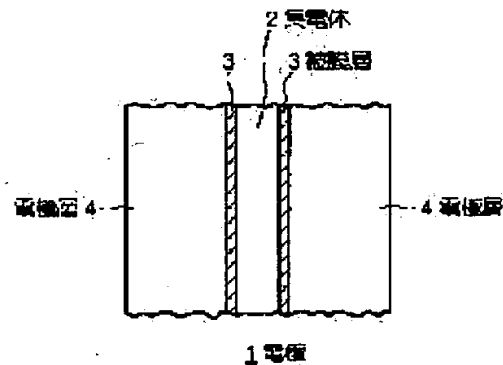
(72)Inventor : MATSUBARA TAKESHI

(54) MANUFACTURE AND MANUFACTURING DEVICE FOR ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, ELECTRODE, AND ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING ITS ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To further improve conductivity between a collector and an electrode layer, achieve compactness and light weight, and provide a high voltage and a high energy density.

SOLUTION: In an electrode 1 for a nonaqueous electrolyte secondary battery having a collector 2, and an electrode layer 4 on the collector 2, a conductive coating layer 3 including at least either one sort of carbon, platinum and gold, for example, is provided to be formed between the collector 2 and the electrode layer 4. As a manufacturing method for the electrode 1, etching is conducted on the surface of the collector 2 using a sputter ion beam etching device, for example, while the coating layer 3 comprising carbon or the like is formed on the collector 2 using an electron beam deposition device, for example.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-250900

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/04

H 0 1 M 4/04

A

4/02

4/02

C

D

4/58

4/58

4/66

4/66

A

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-45225

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月26日

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 松原 猛

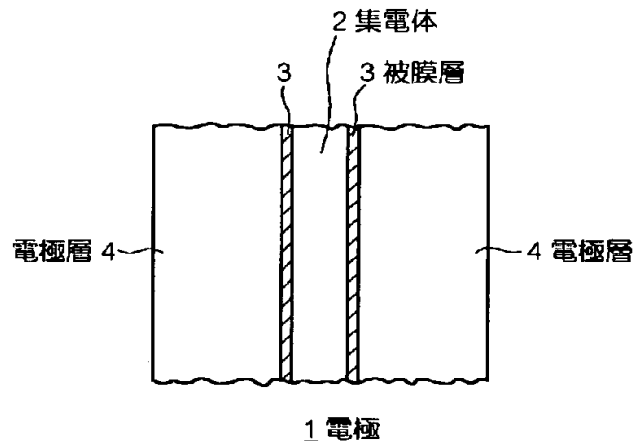
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこの電極を用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 集電体と電極層との間のさらなる導電性の向上を図り、小型、軽量であるとともに、高電圧、且つ、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこれを用いた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の電極1は、少なくとも、集電体2と、集電体2上に電極層4を有する非水電解液二次電池用電極において、集電体2と電極層4との間に形成された、例えば少なくとも炭素、白金および金のいずれか1種を含む導電性の被膜層3を有することを特徴とする。電極1の作製方法は、例えばスパッタイオンビームエッチング装置を用いて集電体2表面のエッチングを行いつつ、例えば電子ビーム蒸着装置を用いて集電体2上に炭素などからなる被膜層3を形成することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、集電体上に電極層を形成する工程を有する非水電解液二次電池用電極の製造方法において、

前記集電体上に前記電極層を形成する工程の前に、減圧雰囲気中で、プラズマエッチング、スパッタエッチングおよびイオンビームエッチングのいずれか1つの方法を用いて前記集電体表面をエッチングするエッチング工程と、

前記集電体表面に導電性を有する被膜層を形成する工程とを有することを特徴とする非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記電極層が正極活物質および負極活物質のいずれか1種を含有することを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項3】 前記正極活物質が、少なくともリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種の金属を含む複合酸化物を有することを特徴とする請求項2に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項4】 前記負極活物質が、少なくとも炭素、リチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種を含むことを特徴とする請求項2に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】 前記エッチング工程と、前記被膜層を形成する工程とを同時に行うことを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項6】 前記被膜層を形成する工程が、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVD、プラズマCVDおよびイオン注入のいずれか1つの方法を用いることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項7】 前記被膜層が少なくとも炭素、白金および金のいずれか1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項8】 少なくとも、集電体上に電極層を形成する手段を有する非水電解液二次電池用電極の製造装置において、

前記電極層を形成する手段が、減圧雰囲気中で、プラズマエッチング、スパッタエッチングおよびイオンビームエッチングのいずれか1つの装置を用いて前記集電体表面をエッチングするエッチング手段と、

前記集電体表面に導電性を有する被膜層を形成する手段とを有することを特徴とする非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項9】 前記電極層が正極活物質および負極活物質のいずれか1種を含有することを特徴とする請求項8に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項10】 前記正極活物質が、少なくともリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種の金

属を含む複合酸化物を有することを特徴とする請求項9に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項11】 前記負極活物質が少なくとも炭素、リチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種を含むことを特徴とする請求項9に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項12】 前記被膜層を形成する手段が、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVD、プラズマCVDおよびイオン注入のいずれか1つの装置を用いることを特徴とする請求項8に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項13】 前記被膜層が少なくとも炭素、白金および金のいずれか1種を含むことを特徴とする請求項8に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項14】 少なくとも、集電体と、前記集電体上に形成された電極層を有する非水電解液二次電池用電極において、

前記集電体と前記電極層との間に形成された導電性の被膜層を有することを特徴とする電極。

【請求項15】 前記被膜層が少なくとも炭素、白金および金のいずれか1種を含むことを特徴とする請求項14に記載の電極。

【請求項16】 請求項14に記載の電極を用いて作製されたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこれを用いた非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくは、集電体に正極活物質層、あるいは負極活物質層を形成した電極の製造方法、製造装置に特徴を有する非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、およびこれらの製造方法あるいは製造装置で作製される電極とこの電極を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境に適應した、電気自動車あるいはハイブリッド車などのEV（Electric Vehicle）分野への関心が高まっており、これらの電源用の二次電池では、より小型、軽量、且つエネルギー密度の向上が益々望まれている。

【0003】このような要望に応える二次電池としては、高電圧、且つ、高エネルギー密度を有するリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムなどの金属を負極活物質として用いる非水電解液二次電池が有望である。特に、リチウムを用いる非水電解液リチウム二次電池は取り扱い性が良く、また、高電圧、高エネルギー密度が得られるので、EV用の電源として注目を集めている。

【0004】非水電解液二次電池用電極の構成を、従来の電極の概略構成断面図を示す図4を参照して以下に説明する。非水電解液二次電池用の電極1は、集電体2

と、集電体2上に形成された、正極としては正極活物質などを含む正極層、および負極としては負極活物質などを含む負極層である電極層4とから構成されている。一般的には、これらの電極1は集電体2の両面に電極層4が形成される構造となっている。

【0005】非水電解液二次電池のさらなる高エネルギー密度化を図るためには集電体2と電極層4との間の導電性の向上を図ることが不可欠であり、電極層4を構成する活物質に粉末を用いる種類の二次電池では集電体2に金属箔を使用するのが一般的である。この金属箔である集電体2表面に金属酸化物などが残留していると、電極層4と集電体2との間の接触抵抗が大となり、この金属酸化物などを除去して集電体2と電極層4との間の導電性の向上を図る効果的な方法が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、集電体と電極層との間のさらなる導電性の向上を図り、小型、軽量であるとともに、高電圧、且つ、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこれを用いた非水電解液二次電池を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池用電極の製造方法では、正極活物質として少なくともリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種の金属を含む複合酸化物を含有する正極層を集電体上に形成した正極、あるいは、負極活物質として少なくとも炭素、リチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種を含む負極層を集電体上に形成した負極を作製する非水電解液二次電池用電極の製造方法において、集電体に電極層を形成する工程の前に、減圧雰囲気中で、プラズマエッチング、例えば平行平板型エッチング、リアクティブイオンエッチング、ECR (Electron Cyclotron Resonance) エッチング、マグネトロン型エッチングなどのスパッタエッチング、およびスパッタイオンビームエッチングおよびリアクティブイオンビームエッチングなどのイオンビームエッチングのいずれか1つの方法を用いて集電体表面をエッチングするエッチング工程と、導電性を有する少なくとも炭素、白金、および金のいずれか1種を含む被膜層を、例えば蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVD (Chemical Vapor Deposition)、プラズマCVDおよびイオン注入のいずれか1つの方法を用いて集電体上に形成する工程とを有することを特徴とする。この場合、エッチング工程と、集電体上に形成する工程とを同時に行うこともできる。

【0008】本発明の非水電解液二次電池用電極の製造装置では、正極活物質として少なくともリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種の金属を含む

複合酸化物の正極層を集電体上に形成する正極、あるいは、負極活物質として少なくとも炭素、リチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種を含む負極層を集電体上に形成する負極を作製する手段を有する非水電解液二次電池用電極の製造装置において、電極層を形成する手段が、減圧雰囲気中で、プラズマエッチング、例えば平行平板型エッチング、リアクティブイオンエッチング、ECRエッチング、マグネトロン型エッチングなどのスパッタエッチングおよび例えばスパッタイオンビームエッチングおよびリアクティブイオンビームエッチングなどのイオンビームエッチングのいずれか一つの装置を用いて集電体表面をエッチングするエッチング手段と、導電性を有する少なくとも炭素、白金、および金のいずれか一種を含む被膜層を、例えば蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVD、プラズマCVDおよびイオン注入のいずれか1つの装置を用いて集電体上に形成する手段とを有することを特徴とする。

【0009】本発明の電極は、少なくとも、集電体と、集電体上に電極層を有する非水電解液二次電池用電極において、集電体と電極層との間に形成された、例えば少なくとも炭素、白金および金のいずれか1種を含む導電性の被膜層を有することを特徴とする。

【0010】本発明の非水電解液二次電池は、請求項14に記載の電極を用いて作製されたことを特徴とする。

【0011】上述した手段による作用を以下に述べる。集電体に電極層を形成する前に、集電体表面をプラズマエッチング、スパッタエッチングあるいはイオンビームエッチングすることにより、集電体表面の酸化膜などが除去されるとともに、酸化膜などが除去された集電体上に良好な導電性を有する被膜層が形成されるので、後に集電体上に形成される電極層との間の導電性の向上を図ることができる。また、この製造方法または製造装置を用いて作製した電極を用いて作製された非水電解液二次電池の高エネルギー密度化を図ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、正極活物質あるいは負極活物質などを含む電極層を集電体上に形成した非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこれを用いた非水電解液二次電池に適用できる。

【0013】非水電解液二次電池用電極の構成を、本発明の電極の概略断面構成図である図1を参照して説明する。一般に、非水電解液二次電池を構成する電極1の負極の集電体2には銅箔、正極の集電体2にはアルミニウム箔などが用いられ、電極1の製造では、圧延、電解精錬などによって得られた例えば厚さがほぼ20 μ mの金属箔の集電体2に、例えば60 μ mのスラリー状の活物質とバインダーなどを混合した塗料を塗布、乾燥させた後、プレスを行い、集電体2と活物質を含む電極層4と

の平滑化と厚さの均一化を図っている。電極1は、集電体2の両面に電極層4が形成される構造となっている。

【0014】本発明はこの電極層4を形成する前に、集電体2表面をプラズマエッチング、スパッタエッチングあるいはイオンビームエッチングのいずれか一つの方法によりエッチングを行い、さらにエッチング面に、良好な導電性を有する被膜層3を形成することにより、後に形成される電極層4と集電体2との間の導電性の向上を図ることを特徴とするものである。

【0015】以下、電極層4を形成する前に行うエッチング工程について説明する。集電体2表面をエッチングする第1の方法としては、減圧雰囲気中で反応性ガスを用いる円筒型プラズマエッチング装置などを用いるプラズマエッチングがある。第2の方法としては、例えば、減圧雰囲気中で、直流、交流または高周波電界などで不活性ガスをプラズマ化して試料表面をエッチングする平行平板型エッチング、リアクティブイオンエッチング、ECREッチング、マグネトロン型エッチング装置などを用いるスパッタエッチングがある。第3の方法としては、減圧雰囲気中で不活性ガスのイオンビームを照射するスパッタイオンビームエッチング、リアクティブイオンビームエッチング装置などを用いるイオンビームエッチングがある。これらのうちのいずれか一つの方法を用いることができる。

【0016】次に、集電体2表面をエッチングした後、集電体2表面に、例えば通常の蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法、プラズマCVD法およびイオン注入法のいずれか一つの方法を用いて導電性の被膜層3の形成を行う。

【0017】また、不活性ガスのイオンビームを用いてスパッタイオンビームエッチングする工程と、被膜層3を蒸着により形成する工程とを同時に行うこともできる。これを真空成膜装置の概略構成図である図2を参照して以下に説明する。この真空成膜装置5は、従来の電子ビームを用いた真空蒸着装置にアルゴンなどのイオンビーム照射装置8を付加したものである。すなわち、真空室6内で真空排気装置7により排気された減圧雰囲気中で、イオンビーム照射装置8から出射された高速の例えばアルゴンなどのイオンビーム9を例えばロール状のアルミニウム箔または銅箔の集電体2上に照射する。同時に、電子ビーム照射装置10から例えば炭素、金および白金のいずれかを充填した蒸発源ルツボ12に電子ビーム11を照射して、この電子ビーム11により溶解し蒸発した蒸発原子13を集電体2上に蒸着し、被膜層3を形成する。これにより、エッチング工程と被膜層3を形成する工程とを同時に行うことができるので、スループットの向上などに寄与することができる。さらに詳しい説明を以下に述べる。

【0018】集電体2は、例えば送りロール14から送り出され、ガイドロール17、18に支持されながら、

キャンロール15上で蒸着され、巻き取りロール16に巻き取られる。キャンロール15は集電体2が熱的損傷を受ける虞がある場合には、冷却機構（不図示）を内蔵することもできる。このとき蒸発源ルツボ12から蒸発した蒸発原子13は、アルゴンのイオンビーム9により電離および加速されて集電体2上に蒸着される。また、集電体2は、DC電源（不図示）により負に印加されているので、集電体2の表面はアルゴンのイオンビーム9によりスパッタイオンビームエッチングされる。以上の工程により、集電体2表面の酸化物および油脂などが除去され、抵抗成分となる金属酸化物などの生成を防止するとともに、さらに、その上に緻密な炭素、白金および金などの良好な導電性と耐酸化性を有する被膜層3を形成することができる。したがって、後に形成される電極層4との間の接触抵抗を低減することができ、この集電体2、被膜層3および電極層4を用いて構成された電極1を用いて作製される非水電解液二次電池のエネルギー密度を大とし、電池特性を向上させることができる。

【0019】以下、上記の図2を参照して説明した事例の真空成膜装置5を、正極および負極の集電体2に電極層4を形成する工程を有する非水電解液二次電池用の電極1の製造に適用し、これらの電極1を用いて作製した非水電解液二次電池の実施例と従来の非水電解液二次電池の比較例について説明する。

【0020】実施例1

非水電解液二次電池の実施例1として、以下の条件で作製した。正極として、電極1を以下のように作製した。圧延によって製造された厚さほぼ20 μ mのアルミニウム箔の集電体2の両面に、真空成膜装置5を用いて、アルゴンのイオンビーム9によりスパッタイオンビームエッチングを行いつつ、炭素を充填した蒸発源ルツボ12に電子ビーム11を照射して蒸着を行い、ほぼ100nmの炭素からなる被膜層3を形成した。次に、リチウムマンガンスピネル酸化物粉末の正極活物質と導電助剤として黒鉛粉末、炭素粉末をそれぞれ90、5、94、0、06重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン4重量部とを混合し、この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした電極層4をアルミニウム箔の被膜層3の蒸着面に塗布、乾燥後プレスし帯状の電極1とした。電極1の成形後の合材厚さはほぼ140 μ mである。

【0021】負極として、電極1を以下のように作製した。圧延により製造された厚さ15 μ mの銅箔の集電体2の両面に、真空成膜装置5を用いて、アルゴンのイオンビーム9によりスパッタイオンビームエッチングを行いつつ、炭素を充填した蒸発源ルツボ12に電子ビーム11を照射して蒸着を行い、約100nmの被膜層3を形成した。黒鉛粉末90重量部の負極活物質と結着剤であるポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラ

リー状にした電極層4を銅箔の被膜層3の蒸着面に塗布、乾燥後プレスし帯状の電極1とした。電極1の成形後の合材厚さはほぼ100 μ mである。

【0022】実施例2

非水電解液二次電池の実施例2として、以下の条件で作製した。正極として、電極1を以下のように作製した。実施例1の正極と同様な条件で作製し、アルミニウム箔の集電体2への炭素からなる被膜層3の蒸着厚さを50nmとした。

【0023】負極として、電極1を以下のように作製した。実施例1の負極と同様な条件で電極1を作製し、銅箔の集電体2への炭素からなる被膜層3の蒸着厚さを50nmとした。

【0024】比較例

非水電解液二次電池の比較例として、以下の条件で作製

した。正極として、電極1を実施例1と同様な条件で作製し、アルミニウム箔の集電体2への炭素からなる被膜層3の蒸着を行わなかったものである。

【0025】負極として、電極1を実施例1と同様な条件で作製し、銅箔の集電体2への炭素からなる被膜層3の蒸着を行わなかったものである。

【0026】電極1の電気抵抗の測定

上記の実施例1、2および比較例の非水電解液二次電池用の電極1の電気抵抗を測定し、[表1]に結果を示す。表1から、実施例1、2の電極1は、比較例の電極1と比較して、集電体2の表面をスパッタイオンビームエッチングするとともに、炭素からなる被膜層3を形成したことにより、電気抵抗が低下することがわかる。

【0027】

【表1】

| | 電極 | 集電体 材料 | 炭素被膜層 膜厚(nm) | 電気抵抗 (Ω/cm^2) |
|------|----|-----------|-----------------|----------------------------------|
| 実施例1 | 正極 | Al | 100 | 26.52 |
| | 負極 | Cu | 100 | 0.125 |
| 実施例2 | 正極 | Al | 50 | 30.30 |
| | 負極 | Cu | 50 | 0.272 |
| 比較例 | 正極 | Al | なし | 32.75 |
| | 負極 | Cu | なし | 0.417 |

【0028】上記の実施例1、2および比較例の非水電解液二次電池について、放電特性を測定した。放電深度DOD(Depth of Discharge)に対する放電出力(エネルギー密度)を測定した結果を図3に示す。

【0029】上記の結果から、電極1の集電体2に電極層4を形成する前に、集電体2の金属箔の表面をスパッタイオンビームエッチングするとともに、例えば炭素からなる被膜層3を蒸着により形成することにより、電極1の内部抵抗が減少し、この電極1を用いて作製した非水電解液二次電池の放電特性などが向上し、本発明の有効性が確認できた。

【0030】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置によれば、集電体と電極層との間の導電性の向上が図られた電極を作製できる。そして、この電極を用いて作製した非水電解液二次電池は、高エネルギー密度化を図ることができる。

ギー密度化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電極の概略構成断面図である。

【図2】 本発明の真空成膜装置を示す概略構成図である。

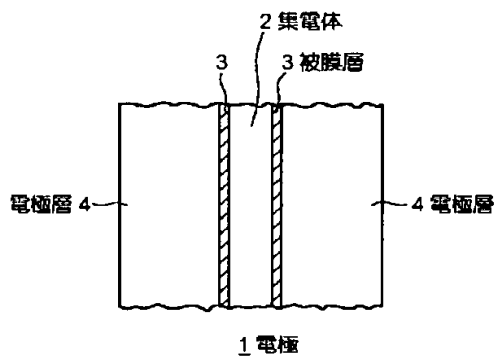
【図3】 本発明の非水電解液二次電池の放電特性を示し、DODとエネルギー密度の関係図である。

【図4】 従来の電極の概略構成断面図である。

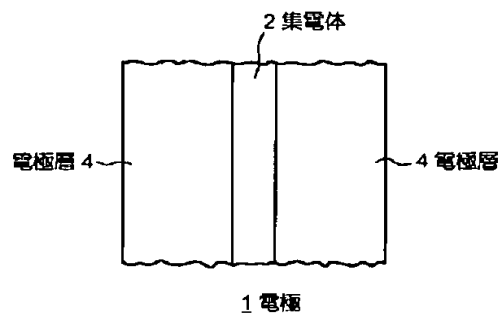
【符号の説明】

1…電極、2…集電体、3…被膜層、4…電極層、5…真空成膜装置、6…真空室、7…真空排気装置、8…イオンビーム照射装置、9…イオンビーム、10…電子ビーム照射装置、11…電子ビーム、12…蒸発源ルツボ、13…蒸発原子、14…送りロール、15…キャンロール、16…巻き取りロール、17、18…ガイドロール

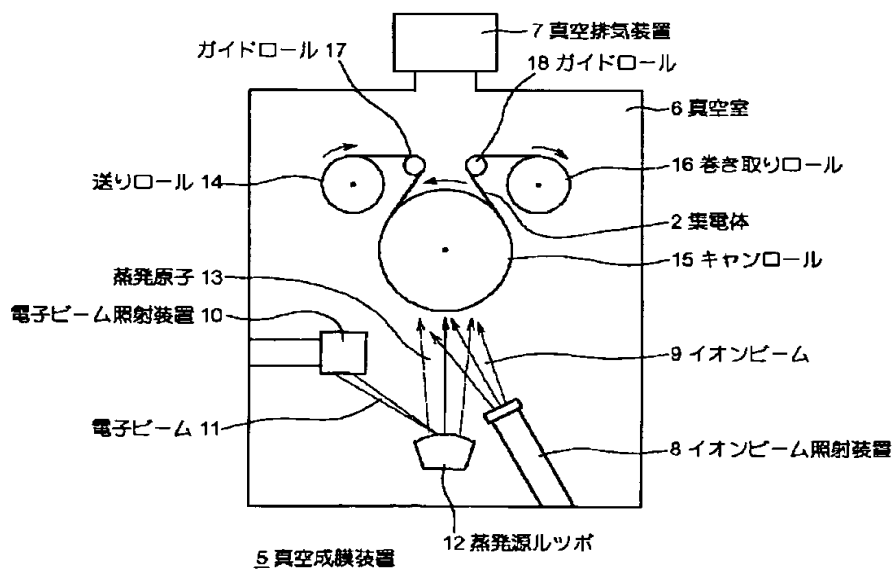
【図1】



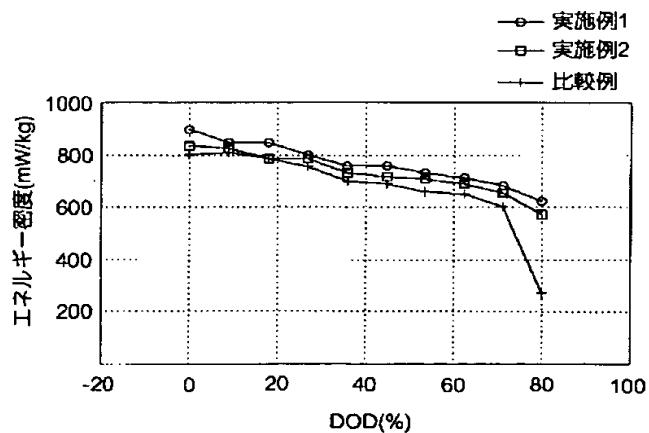
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

Z

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by providing the following of having at least the process which forms an electrode layer on a charge collector. The etching process which uses any one method of plasma etching, sputter etching, and the ion beam etching, and *****s the aforementioned current collection body surface in reduced pressure atmosphere before the process which forms the aforementioned electrode layer on the aforementioned charge collector. The process which forms in the aforementioned current collection body surface the coat layer which has conductivity.

[Claim 2] The manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 1 characterized by the aforementioned electrode layer containing any one sort of a positive active material and the negative-electrode active material.

[Claim 3] The manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 2 characterized by the aforementioned positive active material having the multiple oxide which contains a lithium, sodium, and any one sort of metals of aluminum at least.

[Claim 4] The manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 2 that the aforementioned negative-electrode active material is characterized by including any one sort of carbon, a lithium, sodium, and aluminum at least.

[Claim 5] The manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 1 characterized by performing simultaneously the aforementioned etching process and the process which forms the aforementioned coat layer.

[Claim 6] The manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 1 that the process which forms the aforementioned coat layer is characterized by using vacuum deposition, electron beam evaporation, a spatter, ion plating, CVD, plasma CVD, and any one method of the ion implantation.

[Claim 7] The manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 1 characterized by the aforementioned coat layer containing any one sort of carbon, platinum, and gold at least.

[Claim 8] The manufacturing installation of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which is characterized by providing the following and which has at least a means to form an electrode layer on a charge collector. An etching means by which a means to form the aforementioned electrode layer *****s the aforementioned current collection body surface in reduced pressure atmosphere using any one equipment of plasma etching, sputter etching, and the ion beam etching. A means to form in the aforementioned current collection body surface the coat layer which has conductivity.

[Claim 9] The manufacturing installation of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 8 characterized by the aforementioned electrode layer containing any one sort of a positive active material and the negative-electrode active material.

[Claim 10] The manufacturing installation of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 9 characterized by the aforementioned positive active material having the multiple oxide which contains a lithium, sodium, and any one sort of metals of aluminum at least.

[Claim 11] The manufacturing installation of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 9 characterized by the aforementioned negative-electrode active material containing any one sort of carbon, a lithium, sodium, and aluminum at least.

[Claim 12] The manufacturing installation of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 8 to which a means to form the aforementioned coat layer is characterized by using vacuum deposition, electron beam evaporation, a spatter, ion plating, CVD, plasma CVD, and any one equipment of the ion implantation.

[Claim 13] The manufacturing installation of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 8 characterized by the aforementioned coat layer containing any one sort of carbon, platinum, and gold at least.

[Claim 14] The electrode characterized by having the conductive coat layer formed between the aforementioned charge collector and the aforementioned electrode layer in the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which has at least the electrode layer formed on the charge collector and the aforementioned charge collector.

[Claim 15] The electrode according to claim 14 characterized by the aforementioned coat layer containing any one sort of carbon, platinum, and gold at least.

[Claim 16] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by being produced using an electrode according to claim 14.

.....
[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the electrode produced in more detail by the manufacture method of the electrode which formed the positive-active-material layer or the negative-electrode active material layer in the charge collector, the manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of having the feature in a manufacturing installation, manufacturing installations and these manufacture methods, or the manufacturing installation, and this electrode about the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used this for the manufacture method, manufacturing installation, and electrode row of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries.

[0002]

[Description of the Prior Art] EV(s), such as an electric vehicle or a hybrid car which was adapted for earth environment in recent years (Electric Vehicle) (the interest about a field is increasing and improvement in small, lightweight, and an energy density is increasingly desired more in the rechargeable battery for these power supplies.)

[0003] As a rechargeable battery which meets such a request, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using metals, such as a high voltage and a lithium which has high-energy density, sodium, and aluminum, as a negative-electrode active material is promising. Especially the nonaqueous electrolyte lithium secondary battery using a lithium has good handling nature, and since the high voltage and high-energy density are obtained, attention is attracted as a power supply for EV.

[0004] The composition of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries is explained below with reference to drawing 4 which shows the outline composition cross section of the conventional electrode. The electrode 1 for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries consists of electrode layers 4 which are the positive-electrode layer which was formed on the charge collector 2 and the charge collector 2, and which contains a positive active material etc. as a positive electrode, and a negative-electrode layer which contains a negative-electrode active material etc. as a negative electrode. Generally, these electrodes 1 have the structure where the electrode layer 4 is formed in both sides of a charge collector 2.

[0005] In order to attain further high-energy density-ization of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, it is indispensable to aim at conductive improvement between a charge collector 2 and the electrode layer 4, and it is common to use a metallic foil for a charge collector 2 in the rechargeable battery of the kind which uses powder for the active material which constitutes the electrode layer 4. When the metallic oxide etc. remained on charge collector 2 front face which is this metallic foil, an effective way the contact resistance between the electrode layer 4 and a charge collector 2 removed a large next door, this metallic oxide, etc., and aimed at conductive improvement between a charge collector 2 and the electrode layer 4 was desired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at further conductive improvement between a charge collector and an electrode layer, and makes it a technical problem to offer the manufacture method of the electrode for small and the nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which has a high voltage and high-energy density while it is lightweight, a manufacturing installation, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that used this for the electrode row.

[0007]

[Means for Solving the Problem] By the manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of this invention The positive electrode in which the positive-electrode layer containing the multiple oxide which contains a lithium, sodium, and any one sort of metals of aluminum at least as a positive active material was formed on the charge collector, Or it sets to the manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which produces the negative electrode in which the negative-electrode layer which contains any one sort of carbon, a lithium, sodium, and aluminum at least as a negative-electrode active material was formed on the charge collector. Before the process which forms an electrode layer in a charge collector, in reduced pressure atmosphere, plasma etching, For example, parallel monotonous type etching, reactive ion etching, efficient consumer response (Electron Cyclotron Resonance) etching, The etching process which *****s a current collection body surface using any one method of the ion beam etching, such as sputter etching, such as magnetron type etching, spatter ion beam etching, and reactive ion beam etching The coat layer which has conductivity and which contains any one sort of carbon, platinum, and gold at least For example, it is characterized by having the process formed on a charge collector using vacuum evaporation, electron beam evaporation, a spatter, ion plating, CVD (Chemical Vapor Deposition), plasma CVD, and any one method of the ion implantation. In this case, an etching process and the process formed on a charge collector can also be

performed simultaneously.

[0008] In the manufacturing installation of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of this invention The positive electrode which forms the positive-electrode layer of the multiple oxide which contains a lithium, sodium, and any one sort of metals of aluminum at least as a positive active material on a charge collector, Or it sets to the manufacturing installation of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which has a means to produce the negative electrode which forms the negative-electrode layer which contains any one sort of carbon, a lithium, sodium, and aluminum at least as a negative-electrode active material on a charge collector. A means to form an electrode layer in reduced pressure atmosphere Plasma etching, for example, parallel monotonous type etching, Reactive ion etching, efficient consumer response etching, The etching means which *****s a current collection body surface using any one equipment of the ion beam etching, such as for example, sputter etching, such as magnetron type etching, spatter ion beam etching, and reactive ion beam etching The coat layer which has conductivity and which contains any one sort of carbon, platinum, and gold at least For example, it is characterized by having a means to form on a charge collector using vacuum evaporatio, electron beam evaporation, a spatter, ion plating, CVD, plasma CVD, and any one equipment of the ion implantation.

[0009] The electrode of this invention is characterized by having been formed between the charge collector and the electrode layer at least in the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which has an electrode layer on the charge collector and the charge collector, for example, having the conductive coat layer which contains any one sort of carbon, platinum, and gold at least.

[0010] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is characterized by being produced using an electrode according to claim 14.

[0011] The operation by the means mentioned above is described below. Since the coat layer which has good conductivity is formed on the charge collector from which the oxide film etc. was removed while the oxide film of a current collection body surface etc. is removed in a current collection body surface plasma etching, sputter etching, or by carrying out ion beam etching before forming an electrode layer in a charge collector, conductive improvement between the electrode layers behind formed on a charge collector can be aimed at. Moreover, high-energy density-ization of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery produced using the electrode produced using this manufacture method or manufacturing installation can be attained.

[0012]

[Embodiments of the Invention] this invention is applicable to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used this for the manufacture method, manufacturing installation, and electrode row of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries in which the electrode layer containing a positive active material or a negative-electrode active material was formed on the charge collector.

[0013] The composition of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries is explained with reference to drawing 1 which is the outline cross-section block diagram of the electrode of this invention. Generally an aluminum foil etc. is used for the charge collector 2 of copper foil and a positive electrode at the charge collector 2 of the negative electrode of the electrode 1 which constitutes a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. in manufacture of an electrode 1 To the charge collector 2 of the metallic foil whose thickness is about 20 micrometers, for example obtained by rolling, electrolytic refining, etc. For example, after applying and drying the paint which mixed an active material, a binder, etc. of the shape of a 60-micrometer slurry, a press is performed and smoothing of a charge collector 2 and the electrode layer 4 containing an active material and equalization of thickness are attained. The electrode 1 has the structure where the electrode layer 4 is formed in both sides of a charge collector 2.

[0014] It is characterized by this invention aiming at conductive improvement between the electrode layers 4 and charge collectors 2 which are behind formed by etching charge collector 2 front face by any one method of plasma etching, sputter etching, or the ion beam etching, and forming further the coat layer 3 which has good conductivity in an etching side before forming this electrode layer 4.

[0015] The etching process hereafter performed before forming the electrode layer 4 is explained. The plasma etching using the barrel type plasma etching system using reactant gas as the 1st method of *****ing charge collector 2 front face etc. occurs in reduced pressure atmosphere. There is sputter etching using parallel monotonous type etching which plasma-izes inert gas by a direct current, an alternating current, or RF electric field, and *****s a sample front face, for example in reduced pressure atmosphere as the 2nd method, reactive ion etching, efficient consumer response etching, a magnetron type etching system, etc. As the 3rd method, there is ion beam etching using spatter ion beam etching, a reactive ion beam etching system, etc. which irradiate the ion beam of inert gas in reduced pressure atmosphere. One of any methods of these can be used.

[0016] Next, after *****ing charge collector 2 front face, any one method of the usual vacuum deposition, an electron-beam-evaporation method, a spatter, the ion plating method, CVD, a plasma CVD method, and the ion-implantation is used for charge collector 2 front face, and the conductive coat layer 3 is formed in it.

[0017] Moreover, the process which carries out spatter ion beam etching using the ion beam of inert gas, and the process which forms the coat layer 3 by vacuum evaporatio can also be performed simultaneously. This is explained below with reference to drawing 2 which is the outline block diagram of vacuum membrane formation equipment. This vacuum membrane formation equipment 5 adds the ion beam irradiation equipments 8, such as an argon, to the vacuum evaporation system using the conventional electron beam. That is, the high-speed ion beams 9 by which outgoing radiation was carried out from the ion beam irradiation equipment 8, such as an argon, are irradiated for example, on a roll-like aluminum foil or the charge collector 2 of copper foil in the reduced pressure atmosphere exhausted by evacuation equipment 7 within the vacuum chamber 6.

C. J. J. J.

Simultaneously, from the electron beam irradiation equipment 10, an electron beam 11 is irradiated at the evaporation-source crucible 12 filled up with either carbon, gold and platinum, the vacuum evaporation of the evaporation atom 13 which dissolved with this electron beam 11 and evaporated is carried out on a charge collector 2, and the coat layer 3 is formed. Since an etching process and the process which forms the coat layer 3 can be performed simultaneously by this, it can contribute to improvement in a throughput etc. Still more detailed explanation is described below.

[0018] Being sent out from the delivery roll 14 and supported by the guide rolls 17 and 18, the vacuum evaporation of the charge collector 2 is carried out on the can roll 15, and it is rolled round by the rolling-up roll 16. The can roll 15 can also contain a cooler style (un-illustrating), when there is a possibility that a charge collector 2 may receive thermal damage. The ion beam 9 of an argon ionizes and accelerates, and the vacuum evaporation of the evaporation atom 13 which evaporated from the evaporation-source crucible 12 at this time is carried out on a charge collector 2. Moreover, since the charge collector 2 is impressed to negative by the DC power supply (un-illustrating), spatter ion beam etching of the front face of a charge collector 2 is carried out by the ion beam 9 of an argon. An oxide, fats and oils, etc. of charge collector 2 front face are removed by the above process, and while preventing generation of the metallic oxide used as a resistance component etc., the coat layer 3 which has good conductivity and good oxidation resistance, such as precise carbon, platinum, and gold, can be further formed on it. Therefore, the contact resistance between the electrode layers 4 formed behind can be reduced, the energy density of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery produced using the electrode 1 constituted using this charge collector 2, the coat layer 3, and the electrode layer 4 can be made into size, and a cell property can be raised.

[0019] It applies to manufacture of the electrode 1 for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which has the process which forms the electrode layer 4 in the charge collector 2 of a positive electrode and a negative electrode for the vacuum membrane formation equipment 5 of an example explained with reference to above-mentioned drawing 2 hereafter, and the example of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery produced using these electrodes 1 and the example of comparison of the conventional nonaqueous electrolyte rechargeable battery are explained.

[0020] As an example 1 of an example 1 nonaqueous-electrolyte rechargeable battery, it produced on condition that the following. As a positive electrode, the electrode 1 was produced as follows. Having used vacuum membrane formation equipment 5 for both sides of the charge collector 2 of an aluminum foil with a thickness of about 20 micrometers manufactured by rolling, and the ion beam 9 of an argon performing spatter ion beam etching to them, the electron beam 11 was irradiated at the evaporation-source crucible 12 filled up with carbon, vacuum evaporation was performed, and the coat layer 3 which consists of about 100nm carbon was formed. Next, the electrode layer 4 which mixed 90, 5.94, the 0.06 weight sections, and the polyvinylidene-fluoride 4 weight section of a binder for a graphite powder and the end of a carbon powder, respectively as the positive active material and electric conduction assistant of lithium manganese spinel oxide powder, and the N-methyl-2-pyrrolidone was made to distribute this mixture, and was made into the shape of a slurry was pressed in the vacuum evaporation side of the coat layer 3 of an aluminum foil after an application and dryness, and it considered as the band-like electrode 1. The plied timber thickness after fabrication of an electrode 1 is about 140 micrometers.

[0021] As a negative electrode, the electrode 1 was produced as follows. Having used vacuum membrane formation equipment 5 for both sides of the charge collector 2 of copper foil with a thickness of 15 micrometers manufactured by rolling, and the ion beam 9 of an argon performing spatter ion beam etching to them, the electron beam 11 was irradiated, vacuum evaporation was performed to the evaporation-source crucible 12 filled up with carbon, and about 100nm coat layer 3 was formed in it. The electrode layer 4 which mixed the polyvinylidene-fluoride 10 weight section which is the negative-electrode active material and binder of the graphite-powder 90 weight section, and the N-methyl-2-pyrrolidone was made to distribute this mixture, and was made into the shape of a slurry was pressed in the vacuum evaporation side of the coat layer 3 of copper foil after an application and dryness, and it considered as the band-like electrode 1. The plied timber thickness after fabrication of an electrode 1 is about 100 micrometers.

[0022] As an example 2 of an example 2 nonaqueous-electrolyte rechargeable battery, it produced on condition that the following. As a positive electrode, the electrode 1 was produced as follows. It produced on the same conditions as the positive electrode of an example 1, and vacuum evaporation thickness of the coat layer 3 which consists of carbon to the charge collector 2 of an aluminum foil was set to 50nm.

[0023] As a negative electrode, the electrode 1 was produced as follows. The electrode 1 was produced on the same conditions as the negative electrode of an example 1, and vacuum evaporation thickness of the coat layer 3 which consists of carbon to the charge collector 2 of copper foil was set to 50nm.

[0024] As an example of comparison of the example nonaqueous electrolyte rechargeable battery of comparison, it produced on condition that the following. As a positive electrode, an electrode 1 is produced on the same conditions as an example 1, and the vacuum evaporation of the coat layer 3 which consists of carbon to the charge collector 2 of an aluminum foil is not performed.

[0025] As a negative electrode, an electrode 1 is produced on the same conditions as an example 1, and the vacuum evaporation of the coat layer 3 which consists of carbon to the charge collector 2 of copper foil is not performed.

[0026] The electric resistance of the electrode 1 for the nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of the examples 1 and 2 of the measurement above of the electric resistance of an electrode 1 and the example of comparison is measured, and a result is shown in [Table 1]. From Table 1, while the electrode 1 of examples 1 and 2 carries out spatter ion beam etching of the front face of a charge collector 2 as compared with the electrode 1 of the example of comparison, by having formed the coat layer 3 which consists of carbon shows that electric resistance falls.

[0027]

[Table 1]

| | 電極 | 集電体材料 | 炭素被膜層膜厚 (nm) | 電気抵抗 (Ω/cm^2) |
|-------|----|-------|--------------|-------------------------------|
| 実施例 1 | 正極 | Al | 100 | 26.52 |
| | 負極 | Cu | 100 | 0.125 |
| 実施例 2 | 正極 | Al | 50 | 30.30 |
| | 負極 | Cu | 50 | 0.272 |
| 比較例 | 正極 | Al | なし | 32.75 |
| | 負極 | Cu | なし | 0.417 |

[0028] The electric discharge property was measured about the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above-mentioned examples 1 and 2 and the example of comparison. The result which measured the electric discharge output (energy density) to depth of discharge DOD (Depth of Discharge) is shown in drawing 3.

[0029] Before forming the electrode layer 4 in the charge collector 2 of an electrode 1, while carrying out spatter ion beam etching of the front face of the metallic foil of a charge collector 2 from the above-mentioned result, by forming the coat layer 3 which consists of carbon, for example by vacuum evaporation, the internal resistance of an electrode 1 decreased, the electric discharge property of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery produced using this electrode 1 etc. improved, and the effectiveness of this invention has been checked.

[0030]

[Effect of the Invention] According to the manufacture method of the electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of this invention, and the manufacturing installation, the electrode by which conductive improvement between a charge collector and an electrode layer was achieved is producible. And the nonaqueous electrolyte rechargeable battery produced using this electrode can attain high-energy density-ization.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline composition cross section of the electrode of this invention.

[Drawing 2] It is the outline block diagram showing the vacuum membrane formation equipment of this invention.

[Drawing 3] The electric discharge property of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is shown, and it is the related view of DOD and an energy density.

[Drawing 4] It is the outline composition cross section of the conventional electrode.

[Description of Notations]

1 -- electrode, 2 -- charge collector, and 3 -- a coat layer, 4 -- electrode layer, 5 -- vacuum membrane formation equipment, and 6 -- a vacuum chamber, 7 -- evacuation equipment, 8 -- ion beam irradiation equipment, and 9 -- an ion beam, 10 -- electron beam irradiation equipment, 11 -- electron beam, and 12 -- an evaporation-source crucible, 13 -- evaporation atom, 14 -- delivery roll, and 15 -- a can roll, 16 -- rolling-up roll, 17, and 18 -- guide roll

[Translation done.]